

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 10 月 7 日 (07.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/085374 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C07C 67/36, 69/653 // B01J 31/24(ARAI, Shoji) [JP/JP]; 〒7450816 山口県周南市遠石  
3 丁目 8 - 5 2 Yamaguchi (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004017

(22) 国際出願日: 2004 年 3 月 24 日 (24.03.2004)

(74) 代理人: 岸田 正行, 外(KISHIDA, Masayuki et al.);  
〒1000005 東京都千代田区丸の内2丁目6番2号 丸の  
内八重洲ビル424号 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2003-085164 2003 年 3 月 26 日 (26.03.2003) JP(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東ソー・  
エフテック株式会社 (TOSOH F-TECH, INC.) [JP/JP];  
〒7460006 山口県周南市開成町4988番地 Yamaguchi  
(JP). 財団法人 相模中央化学研究所 (SAGAMI CHEM-  
ICAL RESEARCH CENTER) [JP/JP]; 〒2521193 神奈  
川県綾瀬市早川2743-1 Kanagawa (JP).(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が  
可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,  
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,  
KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 渕上 高正  
(FUCHIKAMI, Takamasa) [JP/JP]; 〒3050051 茨城県  
つくば市二の宮2丁目15-4 木村ロイヤルマンション  
Ⅲ-702号 Ibaraki (JP). 若狭 のり子 (WAKASA, Noriko)  
[JP/JP]; 〒2291133 神奈川県相模原市南橋本3-5-17-401  
Kanagawa (JP). 徳久 賢治 (TOKUHISA, Kenji) [JP/JP];  
〒7460012 山口県周南市政所4丁目6-6 Yamaguchi (JP).  
三村 英之 (MIMURA, Hideyuki) [JP/JP]; 〒7460011 山  
口県周南市土井2丁目15-4 Yamaguchi (JP). 荒井 昭治

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FLUORINE-CONTAINING ACRYLATE

(54) 発明の名称: 含フッ素アクリル酸エステルの製法

(57) Abstract: A method for producing a fluorine-containing acrylate represented by  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Rf})(\text{COOR})$ , characterized in that 1-bromo-1-perfluoroalkylethene represented by  $\text{CH}_2=\text{CBr}-\text{Rf}$  or 1,2-dibromo-1-perfluoroalkylethene represented by  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{Rf}$  is reacted with an alcohol represented by  $\text{ROH}$  in the presence of a palladium catalyst, carbon monoxide and two or more types of bases. The fluorine-containing acrylate is a useful compound which has found widespread application as a raw material for a medicine, a functional polymer and the like.(57) 要約: パラジウム触媒、一酸化炭素並びに2種類以上の塩基の存在下、 $\text{CH}_2=\text{CBr}-\text{Rf}$  で表される1-ブロモ-1-ペルフルオロアルキルエテン、または $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{Rf}$  で表される1, 2-ジブロモ-1-ペルフルオロアルキルエタンと $\text{ROH}$ で表されるアルコール類を反応させることを特徴とする $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Rf})(\text{COOR})$  で表される含フッ素アクリル酸エステルの製造方法。含フッ素アクリル酸エステルは、医薬品や機能性高分子の原料等に幅広く利用される有用な化合物である。

WO 2004/085374 A1

## 明細書

## 含フッ素アクリル酸エステルの製法

## 技術分野

- 5      本発明は、医薬品や機能性高分子の原料等に幅広く利用される有用な化合物である含フッ素アクリル酸エステルの製造方法に関するものである。

## 背景技術

従来、含フッ素アクリル酸エステルの製造方法としては、

- 10      (1)  $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリル酸を塩化チオニルと反応させて、 $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリル酸クロリドとし、この化合物を塩基の存在下に含フッ素アルコールと反応させて $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリル酸エステルを合成する方法（特許文献1）。

- 15      (2)  $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリル酸を発煙硫酸の存在下含フッ素アルコールまたはメタノールと反応させて $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリル酸エステルを合成する方法（特許文献2）。

- 20      (3) 2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンをパラジウム触媒、一酸化炭素並びにトリエチルアミン単独塩基の存在下にエタノールと反応させる方法（特許文献3）。

- 20      が公知である。

- しかし、(1)の方法では、 $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリル酸クロリドに変換する反応の収率が低く、酸無水物を副生するという欠点を有している。(2)の方法では、取り扱いが容易でない発煙硫酸を多量に使用しなければならないという欠点を有している。(3)の方法では、アルコキシ含フッ素プロピオン酸エステル  
25      を主生成物として与えてしまうという欠点を有していた。この特許中には「1,

1, 1-トリフルオロ-2, 3-ジハロプロパンを用いて、系中で直接2-ハロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペンに変換して用いることもできる」との記載があるが、アルコールとの反応の実施例はない。また、2種類以上の塩基の存在下に反応を行うと含フッ素アクリル酸エステルの収率が向上することは全く知ら

5 れていなかった（以下比較例参照）。

（特許文献1） 特公平3-8329号公報

（特許文献2） 特開昭60-42352号公報

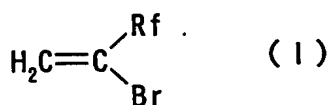
（特許文献3） 特開昭58-154529号公報

## 10 発明の開示

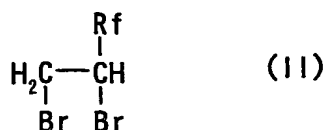
本発明の目的は、従来の技術が抱えていた上記のような多くの欠点を克服し、簡便かつ汎用性の高い含フッ素アクリル酸エステルの製造方法を提供することにある。

本発明者らは、前記のような従来法の欠点を解決すべく鋭意検討を行った結果、  
15 1-ブロモ-1-ペルフルオロアルキルエテン、または1, 2-ジブロモ-1-ペルフルオロアルキルエタンを原料とする簡便かつ汎用性・選択性の高い含フッ素アクリル酸エステルの製造方法を見だし、本発明を完成した。

すなわち本発明は、パラジウム触媒、一酸化炭素並びに2種類以上の塩基の存在下、一般式（I）



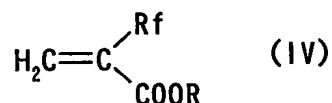
20 （式中、R f はペルフルオロアルキル基を表す。）で表される1-ブロモ-1-ペルフルオロアルキルエテン、または一般式（II）



(式中、R f は上記と同様である。) で表される 1, 2-ジブロモ-1-ペルフルオロアルキルエタンと一般式 (III)



- 5 (式中、Rは無置換もしくは置換されたアルキル基を表す。) で表されるアルコール類を反応させることを特徴とする一般式 (IV)



(式中、R f および R は上記と同様である。) で表される含フッ素アクリル酸エステルの製法に関するものである。

10

発明を実施するための最良の形態

本発明におけるアルキル基とは、反応に関与しない置換基を有してもよい炭素数～20個、好ましくは1個～15個の直鎖、分岐鎖、または環状のアルキル基を意味する。アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イ

- 15 ソプロピル基、ブチル基、t-ブチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、ペンチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1, 2-ジメチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、ジメチルシクロプロピル基、メチルシクロブチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、3-メチルシクロヘキシル基、4-1-メチルペンチル基、メチルシクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシルメチル基、1-シクロヘキシルエチル基、シクロオクチル基、ノニル基、デシル基、1-メンチル基、1
- 20

ーアダマンチル基、2-アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基、2-プロピル-2-アダマンチル基、2-ブチル-2-アダマンチル基、ノルボニル基、ビシクロ[2, 2, 2]オクチル基、ビシクロ[3, 2, 1]オクチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、4, 4, 4-トリフルオロブチル基、2-メトキシエチル基、ベンジル基を挙げることができる。

本発明におけるペルフルオロアルキル基とは、炭素数1~20個、好ましくは1個~10個の直鎖、分岐鎖、または環状のフッ素化アルキル基を意味する。フッ素化アルキル基としては、例えばトリフルオロメチル基、ペルフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロ-sec-ブチル基、ペルフルオロ-tert-ブチル基、ペルフルオロイソペンチル基、ペルフルオロヘキシル基、ペルフルオロオクチル基、ペルフルオロデシル基などをあげる事ができ、好ましくは、炭素数1~4個のペルフルオロアルキル基であり、さらに好ましくは、トリフルオロメチル基を

本発明はパラジウム触媒の存在下に行うものである。用いることができるパラジウム触媒としては、例えばパラジウム黒、パラジウムスポンジ等の金属パラジウム、パラジウム/炭素、パラジウム/アルミナ、パラジウム/アスベスト、パラジウム/硫酸バリウム、パラジウム/炭酸バリウム、パラジウム/炭酸カルシウム、パラジウム/ポリエチレンアミン等の担持パラジウム、塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウム、酢酸パラジウム、トリフルオロ酢酸パラジウム、硝酸パラジウム、酸化パラジウム、硫酸パラジウム、シアン化パラジウム、アリルパラジウムクロリドダイマー、パラジウムアセチルアセトナート等のパラジウム塩、ナトリウムヘキサクロロパラデード、カリウムヘキサクロロパラデード、ナトリウムテトラクロロパラデード、カリウムテトラクロロパラデード、カ

リウムテトラブロモパラデート、硼フッ化テトラ（アセトニトリル）パラジウム、アンモニウムテトラクロロパラデート、アンモニウムヘキサクロロパラデート、ジクロロビス（アセトニトリル）パラジウム、ジクロロビス（ベンゾニトリル）パラジウム、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム等のパラジウム錯塩及び錯化合物、ジクロロジアミンパラジウム、硝酸テトラアンミンパラジウム、テトラアンミンパラジウムテトラクロロパラデート、ジクロロジピリジンパラジウム、ジクロロ（2，2′-ビピリジル）パラジウム、ジクロロ（4，4′-ジメチル-2，2′-ビピリジル）パラジウム、ジクロロ（フェナントロリン）パラジウム、硝酸（フェナントロリン）パラジウム、ジクロロ（テトラメチルフェナントロリン）パラジウム、硝酸（テトラメチルフェナントロリン）パラジウム、硝酸ジフェナントロリンパラジウム、硝酸ビス（テトラメチルフェナントロリン）パラジウム等のアミン系錯体、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、ジクロロビス（トリシクロヘキシルホスフィン）パラジウム、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、ジクロロ[1，2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン]パラジウム、ジクロロ[1，3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン]パラジウム、ジクロロ[1，4-ビス（ジフェニルホスフィノ）ブタン]パラジウム、ジクロロ[1；1′-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン]パラジウム等のホスフィン系錯体等を例示することができる。

アミン系錯体やホスフィン系錯体の場合には、前駆体パラジウム化合物に配位子を添加することにより反応系中で調製して用いても何ら差し支えない。系中で調製して用いることができるアミン系錯体の配位子の例としては、例えばアンモニア、ジエチルアミン、トリエチルアミン、1，2-ビス（ジメチルアミノ）エタン、1，2-ビス（ジフェニルアミノ）エタン、1，2-ビス（ジメチルアミノ）プロパン、1，3-ビス（ジメチルアミノ）プロパン、ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン、2，2′-ビピリジル、4，4′-ジメチル-2，

2'-ビピリジル、2, 2'-ビキノリン、フェナントロリン、テトラメチルフェナントロリン等を例示することができる。

系中で調製して用いることができるホスフィン系錯体の配位子の例としては、例えばトリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリ-*t*-ブチルホスフィン、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン、ジフェニルホスフィノベンゼン-3-スルホン酸ナトリウム塩、トリシクロヘキシルホスフィン、トリ(2-フリル)ホスフィン、トリス(2, 6-ジメトキシフェニル)ホスフィン、トリス(4-メトキシフェニル)ホスフィン、トリス(4-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(3-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(2-メチルフェニル)ホスフィン等を例示することができる。

これらパラジウム触媒の使用量は所謂触媒量でよく、前記一般式(I)で表される1, 2-ジブromo-1-ペルフルオロアルキルエタンに対して0.0001~0.1当量程度の範囲が選ばれるが、通常は0.001~0.05当量程度用いればよい。

前記一般式(III)で表されるアルコールとは、反応に関与しない置換基を有していてもよい炭素数1~20個の直鎖、分枝、または環状の脂肪族アルコールを意味する。アルコールの例としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、シクロヘキシルエタノール、2-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、2-ブタノール、2-ヘキサノール、アミルアルコール、2-メチル-1-プロパノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロオクタノール、3-メチルシクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、2

ーメチルー2ーアダマンタノール、2ーエチルー2ーアダマンタノール、2ーブチルー2ーアダマンタノール、1, 3ーアダマンタンジオール、2ーノルボルナノール等を例示することができる。アルコールの使用量は、前記一般式(I)で表される1, 2ージブロモー1ーペルフルオロアルキルエタンに対して1当量〜大過剰用いるものであり、溶媒を兼ねることもできるが、通常は1〜5当量程度用いればよい。

本発明の方法において、反応は一酸化炭素圧下で実施される。反応方法は特に制限はなく、たとえば回分式または半回分式の方法であってもよい。一酸化炭素圧は通常0.1〜10 MPa Gの範囲から選ばれるが、安全性、経済性等から0.5〜5 MPa G程度が反応効率の点で好ましい。

本発明は、2種類以上の塩基の存在下に行われるが、好ましくは2種類以上の塩基のうち少なくとも1種が無機塩基、無機塩または有機金属であるか、好ましくは少なくとも1種の塩基のうち1種類がアミン類である。

用いることができる無機塩基の例としては、例えばナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムtーブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウムtーブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド、マグネシウムジエトキシド、マグネシウムジメトキシド等のアルカリ土類金属アルコキシド、陰イオン交換樹脂等を例示することができる。

用いることができる無機塩の例としては、例えば水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム等のアルカリ金属水素化物、水素化ベリリウム、水素化マグネシウム、水素化カルシウム等のアルカリ土類金属水素化物、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、水酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、炭酸ベリリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等のアルカリ土類金属炭酸塩等を



例示することができる。

用いることができる有機金属の例としては、例えばブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、フェニルリチウム、トリフェニルメチルナトリウム、エチルナトリウム等の有機アルカリ金属化合物、メチルマグネシウムプロミド、ジメチルマグネシウム、フェニルマグネシウムクロリド、フェニルカルシウムプロミド、ビス（ジシクロペンタジエン）カルシウム等の有機アルカリ土類金属化合物等を例示することができる。

用いることのできるアミン類としては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、*N*、*N*-ジメチルアニリン、ジメチルベンジルアミン、*N*，*N*，*N'*，*N'*-テトラメチル-1，8-ナフタレンジアミンなどの三級アミン、ピリジン、ピロール、ウラシル、コリジン、ルチジンなどの複素芳香族アミンを挙げることができる。

本発明の2種類以上の塩基において、無機塩基、無機塩または有機金属とアミン類を組み合わせた塩基が収率、反応効率、選択性の点で好ましい。

15 無機塩基、無機塩または有機金属の使用量は、いずれか1種類以上を一般式（I）または（II）の化合物に対してモル比で0.001～1の範囲で用いることが収率、反応効率、選択性の点で好ましい。

アミン類の使用量は、一般式（I）または（II）の化合物に対してモル比で1～大過剰の範囲が選ばれるが、通常は1～8当量程度用いればよい。

20 本発明を実施するにあたっては、上記一般式（III）のアルコールが溶媒を兼ねることもできるが、反応に関与しない溶媒を用いることが好ましい。用いることができる溶媒としてはベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族溶媒、ヘキサン、オクタン等の炭化水素系溶媒、アセトン、アセトニトリル、スルフォラン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、ジグライム、ジメチルスルホキシド、*N*，*N*-ジメチルホルムアミド、*N*，*N*-ジメチルアセトアミド、*N*-

25

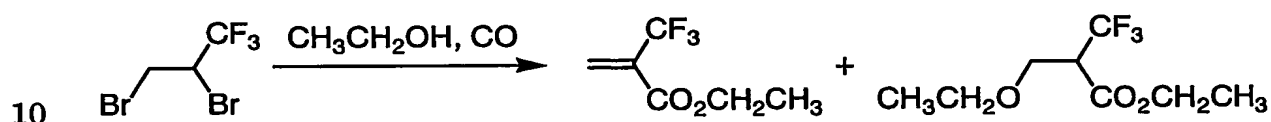
メチルピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、リン酸ヘキサメチルトリアミド等の極性溶媒等が例示できる。溶媒の使用量は、反応温度において原料の一部あるいは全部が溶解する程度であればよく、特に限定されない。

反応温度は、室温ないし300℃の温度範囲から適宜選択できるが、50℃から160℃の範囲が反応効率の点で好ましい。

### 実施例

以下、実施例・比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら制限されるものではない。

### 実施例 1



オートクレーブに2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン(0.2559 g, 1.0 mmol)、エタノール(0.057 g, 1.24 mmol)、トリエチルアミン(0.202 g, 2.0 mmol)、60%-水素化ナトリウム(0.0080 g, 0.2 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(0.0070 g, 0.01 mmol)、テトラヒドロフラン(2.0 mL)を仕込み、一酸化炭素(1.0 MPa G)を導入し100℃で15時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてペンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させ

20 た。<sup>19</sup>F-NMR積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸エチルエステルが2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン基準の収率74.9%で得られた。さらに、3-エトキシ-2-(トリフルオロメチル)プロピオン酸エチルエステル5.1%が得られた。

## 2-トリフルオロメチルアクリル酸エチルエステル

$^{19}\text{F}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): -65.9 (t,  $J = 1.50 \text{ Hz}$ )

GC-MS MS (EI):  $m/z$  169 ( $\text{M}^+ + 1$ ), 123 (100%)

## 5 3-エトキシ-2-(トリフルオロメチル)プロピオン酸エチルエステル

$^{19}\text{F}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): -66.8 (d,  $J = 8.52 \text{ Hz}$ )

## 比較例 1

- 10 オートクレーブに2,3-ジブロモ-1,1,1-トリフルオロプロパン(0.2559 g, 1.0 mmol)、エタノール(0.057 g, 1.24 mmol)、トリエチルアミン(0.223 g, 2.2 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(0.0070 g, 0.01 mmol)、テトラヒドロフラン(2.0 mL)を仕込み、一酸化炭素(1.0 MPaG)を導入し
- 15 100℃で15時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。 $^{19}\text{F}$ -NMR積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸エチルエステルが2,3-ジブロモ-1,1,1-
- 20 シ-2-(トリフルオロメチル)プロピオン酸エチルエステル13.2%が得られた。

## 実施例 2

- オートクレーブに2,3-ジブロモ-1,1,1-トリフルオロプロパン(0.2559 g, 1.0 mmol)、エタノール(0.057 g, 1.24 mmol)、
- 25

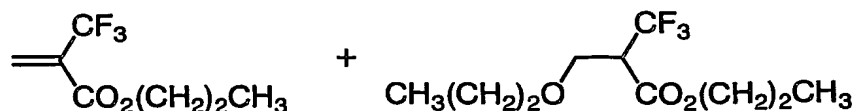
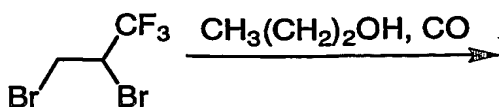
トリエチルアミン (0.202 g, 2.0 mmol)、炭酸ナトリウム (0.0106 g, 0.1 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II) (0.0070 g, 0.01 mmol)、テトラヒドロフラン (2.0 mL) を仕込み、一酸化炭素 (1.0 MPaG) を導入し 100℃ で 5 時間攪拌した。

- 5 反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。<sup>19</sup>F-NMR 積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸エチルエステルが 2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン基準の収率 81.6% で得られた。さらに、3-エトキシ-2-(トリフルオロメチル)プロピオン酸エチルエステル 3.0% が得られた。
- 10

### 実施例 3

- オートクレーブに 2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン (0.2559 g, 1.0 mmol)、エタノール (0.057 g, 1.24 mmol)、
- 15 トリエチルアミン (0.202 g, 2.0 mmol)、炭酸リチウム (0.0074 g, 0.1 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II) (0.0070 g, 0.01 mmol)、テトラヒドロフラン (2.0 mL) を仕込み、一酸化炭素 (1.0 MPaG) を導入し 100℃ で 5 時間攪拌した。反応
- 20 終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。<sup>19</sup>F-NMR 積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸エチルエステルが 2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン基準の収率 84.7% で得られた。さらに、3-エトキシ-2-(トリフルオロメチル)プロピオン酸エチルエステル 2.8% が得られた。

## 実施例 4



オートクレープに 2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン (0. 2559 g, 1. 0 mmol)、1-プロパノール (0. 072 g, 1. 2 mmol)、  
 5 トリエチルアミン (0. 202 g, 2. 0 mmol)、炭酸ナトリウム (0. 0106 g, 0. 1 mmol)、ジクロロビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (II) (0. 0070 g, 0. 01 mmol)、テトラヒドロフラン (2. 0 mL) を仕込み、一酸化炭素 (1. 0 MPaG) を導入し 100℃ で 15 時間攪拌した。反応終了後、オートクレープを冷却した後、開栓し、内部標準物質として  
 10 ペンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。  
<sup>19</sup>F-NMR 積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸プロピルエステルが 2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン基準の収率 80. 2% で得られた。さらに、3-プロポキシ-2-(トリフルオロメチル) プロピオン酸プロピルエステル 3. 8% が得られた。

15

2-トリフルオロメチルアクリル酸プロピルエステル

<sup>19</sup>F-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): -65. 8 (t, J = 1. 52 Hz)

GC-MS MS (CI): m/z 183 (M<sup>+</sup>+1)

20 3-プロポキシ-2-(トリフルオロメチル) プロピオン酸プロピルエステル

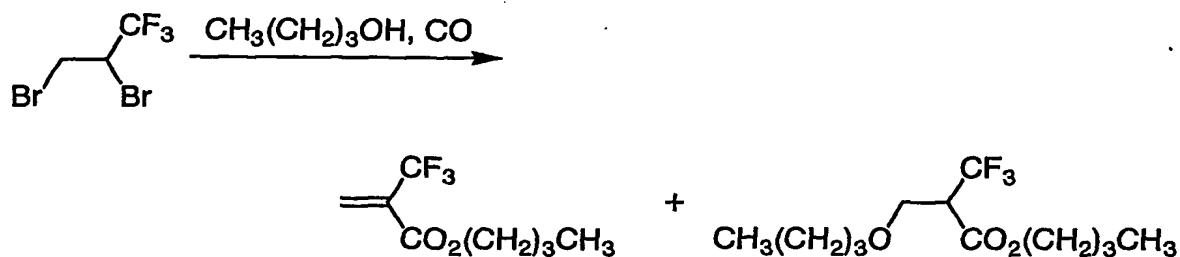
<sup>19</sup>F-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): -66. 7 (d, J = 8. 53 Hz)

## 比較例 2

オートクレーブに 2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン (0. 2559 g, 1. 0 mmol)、1-プロパノール (0. 072 g, 1. 2 mmol)、  
 5 トリエチルアミン (0. 223 g, 2. 2 mmol)、ジクロロピス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (II) (0. 0070 g, 0. 01 mmol)、  
 テトラヒドロフラン (2. 0 mL) を仕込み、一酸化炭素 (1. 0 MPaG) を  
 導入し 120℃ で 5 時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、  
 開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの  
 10 間静置して塩を沈殿させた。<sup>19</sup>F-NMR 積分値による定量を実施したところ、  
 2-トリフルオロメチルアクリル酸プロピルエステルが 2, 3-ジブロモ-1,  
 1, 1-トリフルオロプロパン基準の収率 65. 4% で得られた。さらに、3-  
 プロポキシ-2-(トリフルオロメチル) プロピオン酸プロピルエステル 8. 9%  
 が得られた。

15

## 実施例 5



オートクレーブに 2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン (0. 2559 g, 1. 0 mmol)、1-ブタノール (0. 089 g, 1. 2 mmol)、  
 20 トリエチルアミン (0. 202 g, 2. 0 mmol)、炭酸ナトリウム (0. 0106 g, 0. 1 mmol)、ジクロロピス (トリフェニルホスフィン) パラジウム  
 (II) (0. 0070 g, 0. 01 mmol)、テトラヒドロフラン (2. 0 mL)

を仕込み、一酸化炭素 (1.0 MPa G) を導入し 100℃ で 15 時間攪拌した。  
 反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾ  
 トリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。<sup>19</sup>F-  
 NMR 積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸  
 5 プチルエステルが 2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン基準の  
 収率 82.6% で得られた。さらに、3-ブトキシ-2-(トリフルオロメチル)  
 プロピオン酸プチルエステル 3.5% が得られた。

2-トリフルオロメチルアクリル酸プチルエステル

10 <sup>19</sup>F-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): -65.7 (t, J =  
 1.48 Hz)

GC-MS MS (CI): m/z 197 (M<sup>+</sup>+1)

3-ブトキシ-2-(トリフルオロメチル) プロピオン酸プチルエステル

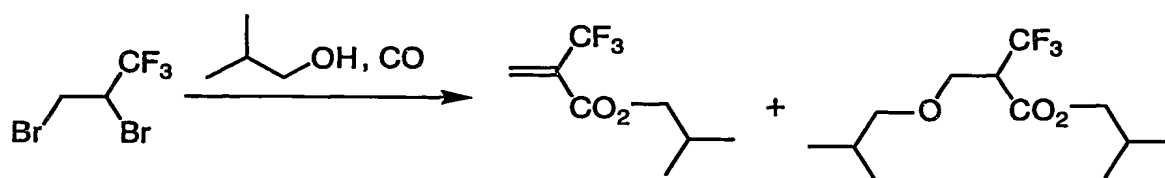
15 <sup>19</sup>F-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): -66.7 (d, J =  
 8.53 Hz)

### 比較例 3

オートクレーブに 2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン (0.  
 2559 g, 1.0 mmol)、1-ブタノール (0.089 g, 1.2 mmol)、  
 20 トリエチルアミン (0.223 g, 2.2 mmol)、ジクロロビス (トリフェニ  
 ルホスフィン) パラジウム (II) (0.0070 g, 0.01 mmol)、テトラ  
 ヒドロフラン (2.0 mL) を仕込み、一酸化炭素 (1.0 MPa G) を導入し  
 120℃ で 5 時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、  
 内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置し  
 25 て塩を沈殿させた。<sup>19</sup>F-NMR 積分値による定量を実施したところ、2-トリ

フルオロメチルアクリル酸ブチルエステルが2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン基準の収率68. 7%で得られた。さらに、3-ブトキシ-2-(トリフルオロメチル) プロピオン酸ブチルエステル9. 3%が得られた。

## 5 実施例 6



オートクレーブに2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン(0. 2559 g, 1. 0 mmol)、2-メチル-1-プロパノール(0. 089 g, 1. 2 mmol)、トリエチルアミン(0. 202 g, 2. 0 mmol)、炭酸ナトリウム(0. 0106 g, 0. 1 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(0. 0070 g, 0. 01 mmol)、トルエン(2. 0 mL)を仕込み、一酸化炭素(1. 0 MPaG)を導入し100℃で15時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。<sup>19</sup>F-NMR積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸2-メチル-1-プロピルエステルが2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン基準の収率82. 0%で得られた。さらに、3-(2-メチル-1-プロピルオキシ)-2-(トリフルオロメチル) プロピオン酸2-メチル-1-プロピルエステル3. 1%が得られた。

20

2-トリフルオロメチルアクリル酸2-メチル-1-プロピルエステル

<sup>19</sup>F-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): -65. 8 (t, J = 1. 48 Hz)



GC-MS MS (CI):  $m/z$  197 ( $M^+ + 1$ )

3-(2-メチル-1-プロピルオキシ)-2-(トリフルオロメチル)プロピオン酸2-メチル-1-プロピルエステル

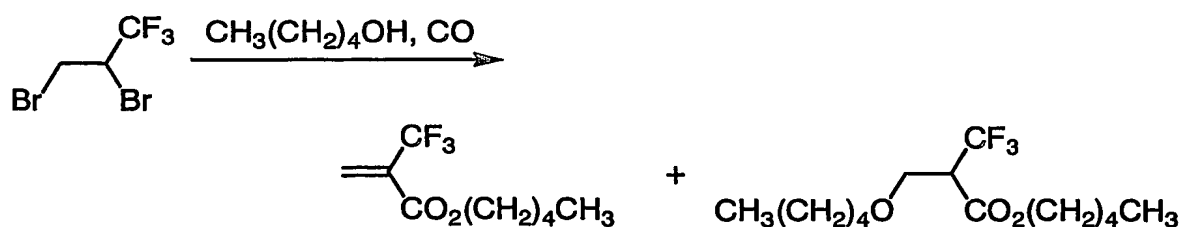
$^{19}\text{F}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): -66.7 (d,  $J = 8.52 \text{ Hz}$ )

#### 比較例 4

オートクレーブに2,3-ジブromo-1,1,1-トリフルオロプロパン(0.2559 g, 1.0 mmol)、2-メチル-1-プロパノール(0.089 g, 1.2 mmol)、トリエチルアミン(0.223 g, 2.2 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(0.0070 g, 0.01 mmol)、トルエン(2.0 mL)を仕込み、一酸化炭素(1.0 MPa G)を導入し120℃で5時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。 $^{19}\text{F}$ -NMR積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸2-メチル-1-プロピルエステルが2,3-ジブromo-1,1,1-トリフルオロプロパン基準の収率65.1%で得られた。さらに、3-(2-メチル-1-プロピルオキシ)-2-(トリフルオロメチル)プロピオン酸2-メチル-1-プロピルエステル9.2%が得られた。

20

#### 実施例 7



オートクレーブに2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン(0. 2559 g, 1. 0 mmol)、1-ペンタノール(0. 106 g, 1. 2 mmol)、トリエチルアミン(0. 202 g, 2. 0 mmol)、炭酸ナトリウム(0. 0106 g, 0. 1 mmol)、ジクロロピス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(0. 0070 g, 0. 01 mmol)、トルエン(2. 0 mL)を仕込み、一酸化炭素(1. 0 MPaG)を導入し100℃で15時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。<sup>19</sup>F-NMR積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸ペンチルエステルが2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン基準の収率84. 0%で得られた。さらに、3-ペンチルオキシ-2-(トリフルオロメチル)プロピオン酸ペンチルエステル4. 5%が得られた。

#### 2-トリフルオロメチルアクリル酸ペンチルエステル

<sup>19</sup>F-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): -65. 7 (t, J = 1. 51 Hz)

GC-MS MS (CI): m/z 211 (M<sup>+</sup>+1)

#### 3-ペンチルオキシ-2-(トリフルオロメチル)プロピオン酸ペンチルエステル

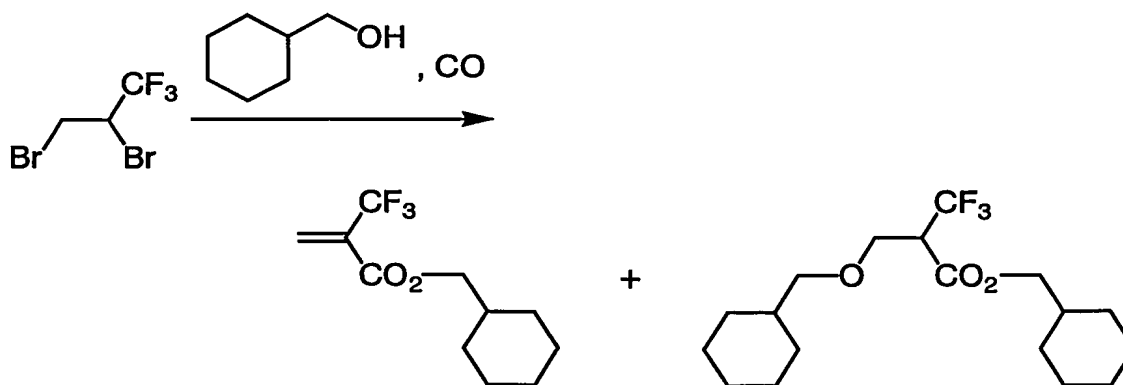
<sup>19</sup>F-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): -66. 8 (d, J = 8. 45 Hz)

#### 比較例 5

オートクレーブに2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン(0. 2559 g, 1. 0 mmol)、1-ペンタノール(0. 106 g, 1. 2 mmol)

1)、トリエチルアミン (0.223 g, 2.2 mmol)、ジクロロビス (トリ  
フェニルホスフィン) パラジウム (II) (0.0070 g, 0.01 mmol)、  
トルエン (2.0 mL) を仕込み、一酸化炭素 (1.0 MPa G) を導入し 12  
0℃で5時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内  
5 部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して  
塩を沈殿させた。<sup>19</sup>F-NMR積分値による定量を実施したところ、2-トリフ  
ルオロメチルアクリル酸ペンチルエステルが2, 3-ジブromo-1, 1, 1-トリ  
フルオロプロパン基準の収率72.3%で得られた。さらに、3-ペンチルオ  
キシ-2-(トリフルオロメチル) プロピオン酸ペンチルエステル11.0%が  
10 得られた。

#### 実施例 8



15 オートクレーブに2, 3-ジブromo-1, 1, 1-トリフルオロプロパン (0.  
2559 g, 1.0 mmol)、シクロヘキシルメタノール (0.137 g, 1.  
2 mmol)、トリエチルアミン (0.202 g, 2.0 mmol)、炭酸ナトリ  
ウム (0.0106 g, 0.1 mmol)、ジクロロビス (トリフェニルホスフィ  
ン) パラジウム (II) (0.0070 g, 0.01 mmol)、テトラヒドロフラン  
20 ン (2.0 mL) を仕込み、一酸化炭素 (1.0 MPa G) を導入し 120℃で

5時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。 $^{19}\text{F}$ -NMR積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸シクロヘキシルメチルエステルが2, 3-ジブromo-1, 1, 1-トリフルオロプロパン基準の収率80.7%で得られた。さらに、3-シクロヘキシルメチルオキシ-2-(トリフルオロメチル)プロピオン酸シクロヘキシルメチルエステル4.4%が得られた。

2-トリフルオロメチルアクリル酸シクロヘキシルメチルエステル

10  $^{19}\text{F}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): -65.7 (t,  $J = 1.46 \text{ Hz}$ )

GC-MS MS (CI):  $m/z$  237 ( $M^+ + 1$ )

3-シクロヘキシルメチルオキシ-2-(トリフルオロメチル)プロピオン酸シクロヘキシルメチルエステル

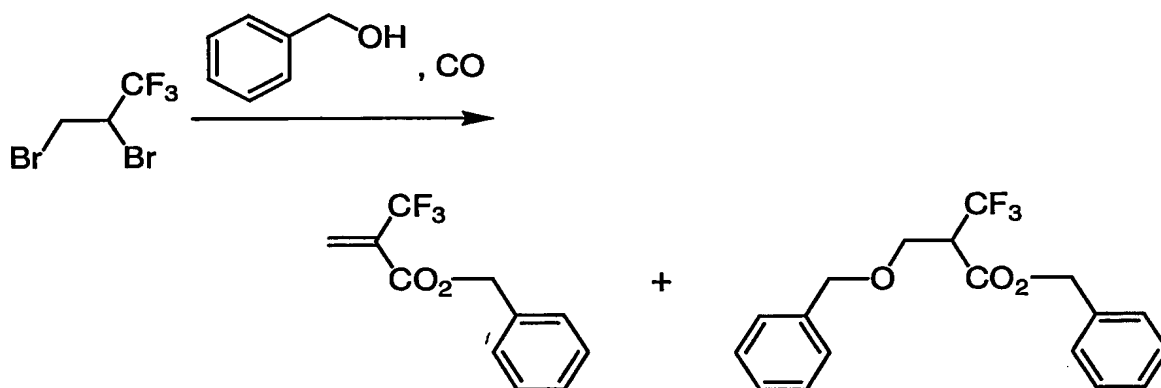
15  $^{19}\text{F}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): -66.7 (d,  $J = 8.54 \text{ Hz}$ )

#### 比較例6

オートクレーブに2, 3-ジブromo-1, 1, 1-トリフルオロプロパン(0.2559 g, 1.0 mmol)、シクロヘキシルメタノール(0.137 g, 1.2 mmol)、トリエチルアミン(0.223 g, 2.2 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(0.0070 g, 0.01 mmol)、テトラヒドロフラン(2.0 mL)を仕込み、一酸化炭素(1.0 MPa G)を導入し120℃で5時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しば

らくの間静置して塩を沈殿させた。 $^{19}\text{F}$ -NMR積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸シクロヘキシルメチルエステルが2, 3-ジブromo-1, 1, 1-トリフルオロプロパン基準の収率66.9%で得られた。さらに、3-シクロヘキシルメチルオキシ-2-(トリフルオロメチル)プロピオン酸シクロヘキシルメチルエステル11.3%が得られた。

#### 実施例 9



- 10 オートクレーブに2, 3-ジブromo-1, 1, 1-トリフルオロプロパン(0.2559 g, 1.0 mmol)、ベンジルアルコール(0.130 g, 1.2 mmol)、トリエチルアミン(0.202 g, 2.0 mmol)、炭酸リチウム(0.0148 g, 0.2 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(0.0070 g, 0.01 mmol)、テトラヒドロフラン(2.0 mL)を仕込み、一酸化炭素(1.0 MPa G)を導入し120℃で5時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。
- 15  $^{19}\text{F}$ -NMR積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸ベンジルエステルが2, 3-ジブromo-1, 1, 1-トリフルオロプロパン基準の収率71.7%で得られた。さらに、3-ベンジルオキシ-2-(トリ
- 20

フルオロメチル) プロピオン酸ベンジルエステル 7. 8% が得られた。

2-トリフルオロメチルアクリル酸ベンジルエステル

$^{19}\text{F}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): -65.8 (t,  $J =$   
5 1.34 Hz)

GC-MS MS (CI):  $m/z$  231 ( $M^+ + 1$ )

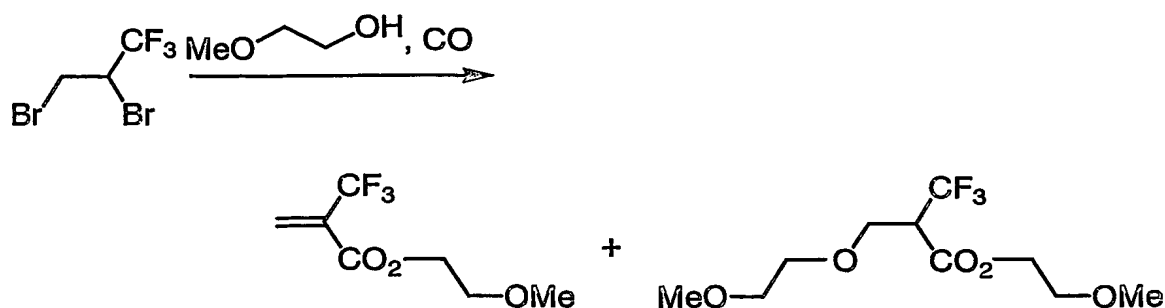
3-ベンジルオキシ-2-(トリフルオロメチル) プロピオン酸ベンジルエス  
テル

$^{19}\text{F}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): -66.5 (d,  $J =$   
10 8.36 Hz)

#### 比較例 7

オートクレーブに 2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン (0.  
2559 g, 1.0 mmol)、ベンジルアルコール (0.119 g, 1.1 mm  
15 ol)、トリエチルアミン (0.223 g, 2.2 mmol)、ジクロロピス (ト  
リフェニルホスフィン) パラジウム (II) (0.0070 g, 0.01 mmol)、  
テトラヒドロフラン (2.0 mL) を仕込み、一酸化炭素 (1.0 MPa G) を  
導入し 120 °C で 15 時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、  
開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの  
20 間静置して塩を沈殿させた。 $^{19}\text{F}$ -NMR 積分値による定量を実施したところ、  
2-トリフルオロメチルアクリル酸ベンジルエステルが 2, 3-ジブロモ-1,  
1, 1-トリフルオロプロパン基準の収率 48.2% で得られた。さらに、3-  
ベンジルオキシ-2-(トリフルオロメチル) プロピオン酸ベンジルエステル 4.  
5% が得られた。

## 実施例 10



- オートクレーブに2,3-ジブロモ-1,1,1-トリフルオロプロパン(0.2559 g, 1.0 mmol)、2-メトキシエタノール(0.091 g, 1.2 mmol)、トリエチルアミン(0.202 g, 2.0 mmol)、炭酸ナトリウム(0.0106 g, 0.1 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(0.0070 g, 0.01 mmol)、トルエン(2.0 mL)を仕込み、一酸化炭素(1.0 MPaG)を導入し120℃で5時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。
- $^{19}\text{F}$ -NMR積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸2-メトキシエチルエステルが2,3-ジブロモ-1,1,1-トリフルオロプロパン基準の収率74.8%で得られた。さらに、3-(2-メトキシエチルオキシ)-2-(トリフルオロメチル)プロピオン酸2-メトキシエチルエステル4.8%が得られた。

2-トリフルオロメチルアクリル酸2-メトキシエチルエステル

$^{19}\text{F}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): -65.9 (t, J = 1.44 Hz)

GC-MS MS (CI): m/z 199 ( $\text{M}^+ + 1$ )

3-(2-メトキシエチルオキシ)-2-(トリフルオロメチル)プロピオン酸  
2-メトキシエチルエステル

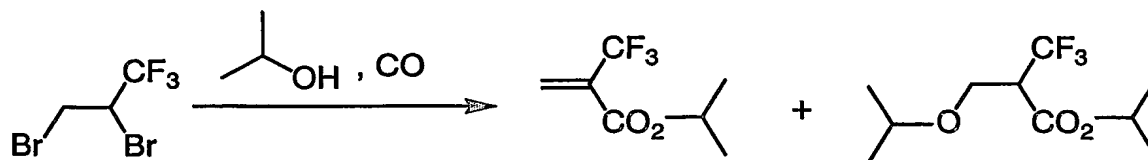
$^{19}\text{F}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): -66.7 (d,  $J = 8.45 \text{ Hz}$ )

5

### 比較例 8

オートクレーブに2,3-ジブロモ-1,1,1-トリフルオロプロパン(0.2559 g, 1.0 mmol)、2-メトキシエタノール(0.091 g, 1.2 mmol)、トリエチルアミン(0.223 g, 2.2 mmol)、ジクロロビス  
10 (トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(0.0070 g, 0.01 mmol)、トルエン(2.0 mL)を仕込み、一酸化炭素(1.0 MPaG)を導入し  
120℃で5時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、  
内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置し  
て塩を沈殿させた。 $^{19}\text{F}$ -NMR積分値による定量を実施したところ、2-トリ  
15 フルオロメチルアクリル酸2-メトキシエチルエステルが2,3-ジブロモ-1,1,1-トリフルオロプロパン基準の収率68.6%で得られた。さらに、3-  
(2-メトキシエチルオキシ)-2-(トリフルオロメチル)プロピオン酸2-  
メトキシエチルエステル9.9%が得られた。

### 20 実施例 11



オートクレーブに2,3-ジブロモ-1,1,1-トリフルオロプロパン(0.



- 2559 g, 1.0 mmol)、2-プロパノール (0.072 g, 1.2 mmol)、トリエチルアミン (0.202 g, 2.0 mmol)、60%-水素化ナトリウム (0.0080 g, 0.2 mmol)、ジクロロピス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (II) (0.0070 g, 0.01 mmol)、トルエン (2.0 mL) を仕込み、一酸化炭素 (1.0 MPaG) を導入し 120℃ で 5 時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。<sup>19</sup>F-NMR 積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸 2-プロピルエステルが 2, 3-ジブromo-1, 1, 1-トリフルオロプロパン基準の収率 70.9% で得られた。さらに、3-(2-プロピルオキシ)-2-(トリフルオロメチル) プロピオン酸 2-プロピルエステル 1.2% が得られた。

#### 2-トリフルオロメチルアクリル酸 2-プロピルエステル

- 15 <sup>19</sup>F-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): -65.9 (t, J = 1.48 Hz)

GC-MS MS (EI): m/z 167 (M<sup>+</sup>-Me, 13), 123 (100%)

MS (CI): m/z 183 (M<sup>+</sup>+1)

- 20 3-(2-プロピルオキシ)-2-(トリフルオロメチル) プロピオン酸 2-プロピルエステル

<sup>19</sup>F-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): -66.8 (d, J = 8.52 Hz)

#### 25 比較例 9

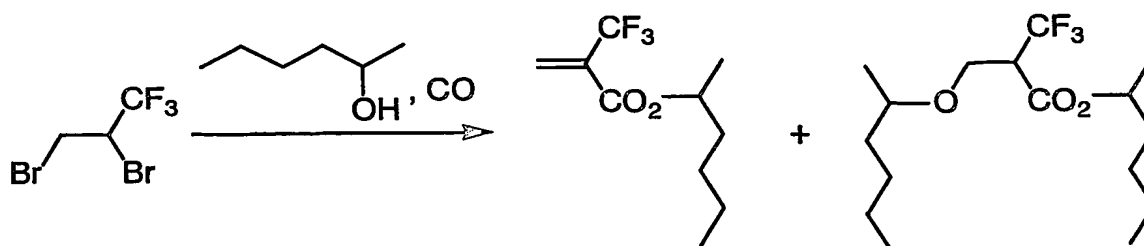
オートクレーブに2,3-ジブロモ-1,1,1-トリフルオロプロパン(0.2559 g, 1.0 mmol)、2-プロパノール(0.072 g, 1.2 mmol)、トリエチルアミン(0.223 g, 2.2 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(0.0070 g, 0.01 mmol)、  
5 テトラヒドロフラン(2.0 mL)を仕込み、一酸化炭素(1.0 MPaG)を導入し120℃で5時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。<sup>19</sup>F-NMR積分値による定量を実施したところ、  
2-トリフルオロメチルアクリル酸2-プロピルエステルが2,3-ジブロモ-  
10 1,1,1-トリフルオロプロパン基準の収率53.1%で得られた。さらに、  
3-(2-プロピルオキシ)-2-(トリフルオロメチル)プロピオン酸2-プロピルエステル3.7%が得られた。

## 実施例12

15 オートクレーブに2,3-ジブロモ-1,1,1-トリフルオロプロパン(0.2559 g, 1.0 mmol)、2-プロパノール(0.072 g, 1.2 mmol)、トリエチルアミン(0.202 g, 2.0 mmol)、炭酸ナトリウム(0.0106 g, 0.1 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(0.0070 g, 0.01 mmol)、テトラヒドロフラン(2.0  
20 mL)を仕込み、一酸化炭素(1.0 MPaG)を導入し100℃で5時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。  
<sup>19</sup>F-NMR積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸2-プロピルエステルが2,3-ジブロモ-1,1,1-トリフルオロプロ  
25 1,1,1-トリフルオロプロパン基準の収率83.0%で得られた。さらに、3-(2-プロピルオキシ)

ー 2 ー (トリフルオロメチル) プロピオン酸 2-プロピルエステル 0.8% が得られた。

### 実施例 13



5

オートクレーブに 2,3-ジブロモ-1,1,1-トリフルオロプロパン (0.2559 g, 1.0 mmol), 2-ヘキサノール (0.123 g, 1.2 mmol), トリエチルアミン (0.202 g, 2.0 mmol), 炭酸ナトリウム (0.0106 g, 0.1 mmol), ジクロロビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (II) (0.0070 g, 0.01 mmol), テトラヒドロフラン (2.0 mL) を仕込み、一酸化炭素 (1.0 MPaG) を導入し 100℃ で 15 時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてペンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。

<sup>19</sup>F-NMR 積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸 1-メチルペンチルエステルが 2,3-ジブロモ-1,1,1-トリフルオロプロパン基準の収率 84.0% で得られた。さらに、3-(1-メチルペンチルオキシ)-2-(トリフルオロメチル) プロピオン酸 1-メチルペンチルエステル 0.9% が得られた。

20

2-トリフルオロメチルアクリル酸 1-メチルペンチルエステル

<sup>19</sup>F-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): -6.5.8 (t, J =

1. 41 Hz)

GC-MS MS (CI): m/z 225 ( $M^+ + 1$ )

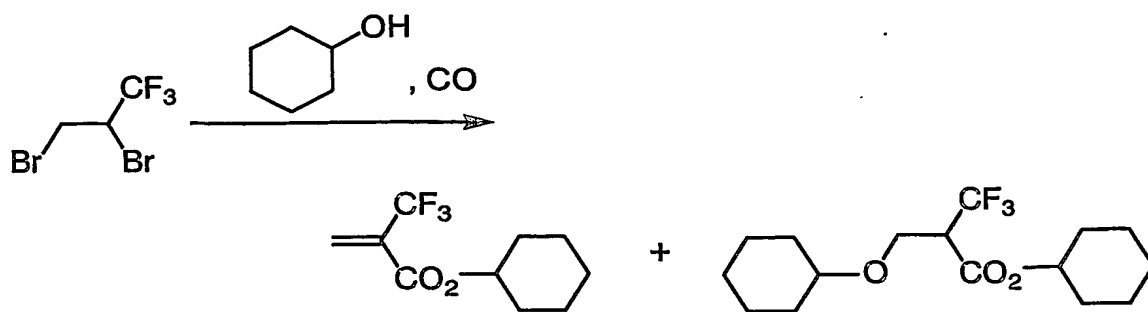
3-(1-メチルペンチルオキシ)-2-(トリフルオロメチル)プロピオン酸  
1-メチルペンチルエステル

- 5  $^{19}\text{F}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): -66.72 (d,  $J$  = 8.52 Hz), -66.74 (d,  $J$  = 8.61 Hz), -66.78 (d,  $J$  = 8.65 Hz), -66.79 (d,  $J$  = 8.59 Hz)

#### 比較例 10

- 10 オートクレーブに2,3-ジブromo-1,1,1-トリフルオロプロパン(0.2559 g, 1.0 mmol), 2-ヘキサノール(0.123 g, 1.2 mmol), トリエチルアミン(0.223 g, 2.2 mmol), ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(0.0070 g, 0.01 mmol), テトラヒドロフラン(2.0 mL)を仕込み、一酸化炭素(1.0 MPaG)を
- 15 導入し120℃で5時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。 $^{19}\text{F}$ -NMR積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸1-メチルペンチルエステルが2,3-ジブromo-1,1,1-トリフルオロプロパン基準の収率72.9%で得られた。さ
- 20 らに、3-(1-メチルペンチルオキシ)-2-(トリフルオロメチル)プロピオン酸1-メチルペンチルエステル4.8%が得られた。

#### 実施例 14



オートクレーブに2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン(0. 2559 g, 1. 0mmol)、シクロヘキサノール(0. 120 g, 1. 2mmol)、トリエチルアミン(0. 202 g, 2. 0mmol)、炭酸ナトリウム(0. 0106 g, 0. 1mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(0. 0070 g, 0. 01mmol)、トルエン(2. 0mL)を仕込み、一酸化炭素(1. 0MPaG)を導入し100℃で15時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。<sup>19</sup>F-NMR積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸シクロヘキシルエステルが2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン基準の収率80. 5%で得られた。さらに、3-シクロヘキシルオキシ-2-(トリフルオロメチル)プロピオン酸シクロヘキシルエステル1. 2%が得られた。

15

2-トリフルオロメチルアクリル酸シクロヘキシルエステル

<sup>19</sup>F-NMR (250MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): -65. 8 (t, J=1. 48Hz)

GC-MS MS (CI): m/z 223 (M<sup>+</sup>+1)

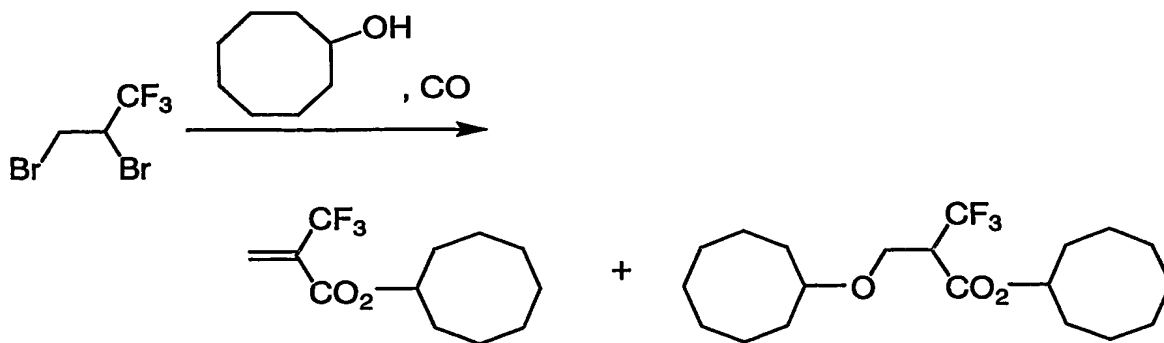
20 3-シクロヘキシルオキシ-2-(トリフルオロメチル)プロピオン酸シクロヘキシルエステル

$^{19}\text{F}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): -66.8 (d,  $J = 8.52 \text{ Hz}$ )

### 比較例 11

- 5     オートクレーブに2,3-ジブロモ-1,1,1-トリフルオロプロパン(0.2559 g, 1.0 mmol)、シクロヘキサノール(0.120 g, 1.2 mmol)、トリエチルアミン(0.223 g, 2.2 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(0.0070 g, 0.01 mmol)、トルエン(2.0 mL)を仕込み、一酸化炭素(1.0 MPaG)を導入し12
- 10    0℃で5時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。 $^{19}\text{F}$ -NMR積分値による定量を実施したところ、2-トリフル
- 15    オロメチルアクリル酸シクロヘキシルエステルが2,3-ジブロモ-1,1,1-トリフルオロプロパン基準の収率73.4%で得られた。さらに、3-シクロヘキシルオキシ-2-(トリフルオロメチル)プロピオン酸シクロヘキシルエステル5.3%が得られた。

### 実施例 15



オートクレーブに2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン(0. 2559 g, 1. 0 mmol)、シクロオクタノール(0. 154 g, 1. 2 mmol)、トリエチルアミン(0. 202 g, 2. 0 mmol)、炭酸ナトリウム(0. 0106 g, 0. 1 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(0. 0070 g, 0. 01 mmol)、トルエン(2. 0 mL)を仕込み、一酸化炭素(1. 0 MPaG)を導入し100℃で15時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。<sup>19</sup>F-NMR積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸シクロオクチルエステルが2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン基準の収率83. 7%で得られた。

2-トリフルオロメチルアクリル酸シクロオクチルエステル

<sup>19</sup>F-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): -65. 9 (t, J = 1. 48 Hz)

GC-MS MS (CI): m/z 249 (M<sup>+</sup>-1)

## 比較例 12

オートクレーブに2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン(0. 2559 g, 1. 0 mmol)、シクロオクタノール(0. 154 g, 1. 2 mmol)、トリエチルアミン(0. 223 g, 2. 2 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(0. 0070 g, 0. 01 mmol)、トルエン(2. 0 mL)を仕込み、一酸化炭素(1. 0 MPaG)を導入し120℃で5時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して

塩を沈殿させた。 $^{19}\text{F}$ -NMR積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸シクロオクチルエステルが2, 3-ジブromo-1, 1, 1-トリフルオロプロパン基準の収率72.3%で得られた。さらに、3-シクロヘキシルオキシ-2-(トリフルオロメチル)プロピオン酸シクロヘキシルエ

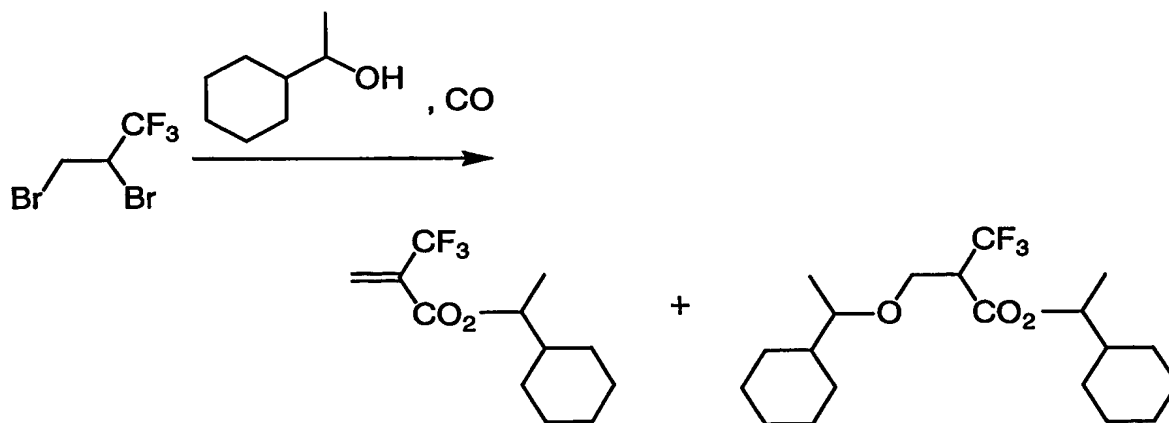
5 ステル5.2%が得られた。

3-シクロオクチルオキシ-2-(トリフルオロメチル)プロピオン酸シクロオクチルエステル

$^{19}\text{F}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): -66.7 (d, J =

10 8.52 Hz)

#### 実施例 16



15 オートクレープに2, 3-ジブromo-1, 1, 1-トリフルオロプロパン(0.2559 g, 1.0 mmol)、1-シクロヘキシルエタノール(0.154 g, 1.2 mmol)、トリエチルアミン(0.202 g, 2.0 mmol)、ナトリウムt-ブトキシド(0.0192 g, 0.2 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(0.0070 g, 0.01 mmol)、ト



ルエン (2.0 mL) を仕込み、一酸化炭素 (1.0 MPa G) を導入し 120℃  
で 5 時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標  
準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を  
沈殿させた。<sup>19</sup>F-NMR 積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオ  
5 ロメチルアクリル酸 1-シクロヘキシルエチルエステルが 2,3-ジブromo-1,  
1,1-トリフルオロプロパン基準の収率 75.0% で得られた。

2-トリフルオロメチルアクリル酸 1-シクロヘキシルエチルエステル

<sup>19</sup>F-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): -65.7 (t, J =  
10 1.37 Hz)

GC-MS MS (CI): m/z 249 (M<sup>+</sup>-1)

### 比較例 13

オートクレーブに 2,3-ジブromo-1,1,1-トリフルオロプロパン (0.  
15 2559 g, 1.0 mmol)、1-シクロヘキシルエタノール (0.154 g,  
1.2 mmol)、トリエチルアミン (0.223 g, 2.2 mmol)、ジクロ  
ロピス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (II) (0.0070 g, 0.01  
mmol)、トルエン (2.0 mL) を仕込み、一酸化炭素 (1.0 MPa G) を  
導入し 120℃ で 5 時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、  
20 開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの  
間静置して塩を沈殿させた。<sup>19</sup>F-NMR 積分値による定量を実施したところ、  
2-トリフルオロメチルアクリル酸 1-シクロヘキシルエチルエステルが 2,3-  
ジブromo-1,1,1-トリフルオロプロパン基準の収率 61.5% で得られ  
た。さらに、3-(1-シクロヘキシルエチルオキシ)-2-(トリフルオロメ  
25 チル) プロピオン酸 1-シクロヘキシルエチルエステル 5.9% が得られた。

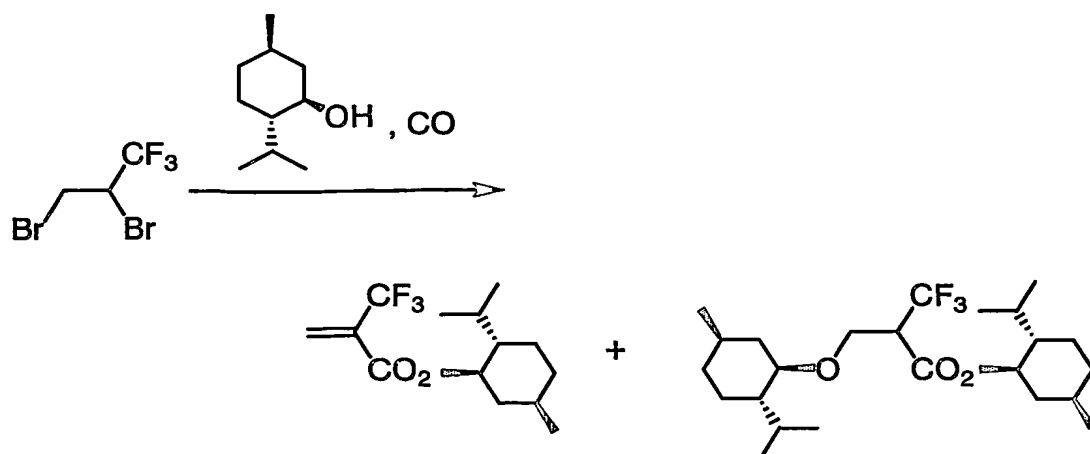
3- (1-シクロヘキシルエチルオキシ) -2- (トリフルオロメチル) プロピ  
オン酸 1-シクロヘキシルエチルエステル

$^{19}\text{F}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): -66.55 (d, J  
5 = 8.52 Hz), -66.62 (d, J = 8.52 Hz), -66.63 (d,  
J = 8.61 Hz), -66.68 (d, J = 8.59 Hz)

#### 実施例 17

オートクレーブに 2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン (0.  
10 2559 g, 1.0 mmol), 1-シクロヘキシルエタノール (0.154 g,  
1.2 mmol), トリエチルアミン (0.202 g, 2.0 mmol), 炭酸ナ  
トリウム (0.0106 g, 0.1 mmol), ジクロロビス (トリフェニルホス  
フィン) パラジウム (II) (0.0070 g, 0.01 mmol), トルエン (2.  
0 mL) を仕込み、一酸化炭素 (1.0 MPaG) を導入し 100°C で 15 時間  
15 攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質と  
してベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させ  
た。 $^{19}\text{F}$ -NMR 積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチル  
アクリル酸 1-シクロヘキシルエチルエステルが 2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-  
1-トリフルオロプロパン基準の収率 74.2% で得られた。さらに、3- (1-  
20 シクロヘキシルエチルオキシ) -2- (トリフルオロメチル) プロピオン酸 1-  
シクロヘキシルエチルエステル 1.9% が得られた。

#### 実施例 18



- オートクレーブに2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン(0. 2559 g, 1. 0 mmol)、1-メントール(0. 188 g, 1. 2 mmol)、  
 5 トリエチルアミン(0. 202 g, 2. 0 mmol)、60%-水素化ナトリウム  
 (0. 0080 g, 0. 2 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)  
 パラジウム(II)(0. 0070 g, 0. 01 mmol)、トルエン(2. 0 mL)  
 を仕込み、一酸化炭素(1. 0 MPaG)を導入し120℃で15時間攪拌した。  
 反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾ  
 10 トリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。<sup>19</sup>F-  
 NMR積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸  
 1-メンチルエステルが2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン  
 基準の収率73. 2%で得られた。さらに、3-(1-メンチルオキシ)-2-  
 (トリフルオロメチル)プロピオン酸1-メンチルエステル1. 0%が得られた。

15

2-トリフルオロメチルアクリル酸1-メンチルエステル

<sup>19</sup>F-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): -65. 6 (t, J =  
 1. 48 Hz)

3-（1-メンチルオキシ）-2-（トリフルオロメチル）プロピオン酸1-メンチルエステル

$^{19}\text{F}$ -NMR（250MHz， $\text{CDCl}_3$ ， $\delta$  ppm）：-66.53（d， $J=8.53\text{Hz}$ ），-66.59（d， $J=8.58\text{Hz}$ ）

5

#### 比較例14

オートクレーブに2，3-ジブロモ-1，1，1-トリフルオロプロパン（0.2559g，1.0mmol）、1-メントール（0.188g，1.2mmol）、トリエチルアミン（0.223g，2.2mmol）、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（II）（0.0070g，0.01mmol）、トルエン（2.0mL）を仕込み、一酸化炭素（1.0MPaG）を導入し120℃で15時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。 $^{19}\text{F}$ -NMR積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸1-メンチルエステルが2，3-ジブロモ-1，1，1-トリフルオロプロパン基準の収率43.1%で得られた。さらに、3-（1-メンチルオキシ）-2-（トリフルオロメチル）プロピオン酸1-メンチルエステル6.7%が得られた。

#### 20 実施例19

オートクレーブに2，3-ジブロモ-1，1，1-トリフルオロプロパン（0.2559g，1.0mmol）、1-メントール（0.188g，1.2mmol）、トリエチルアミン（0.202g，2.0mmol）、炭酸ナトリウム（0.0106g，0.1mmol）、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（II）（0.0070g，0.01mmol）、テトラヒドロフラン（2.0mL）

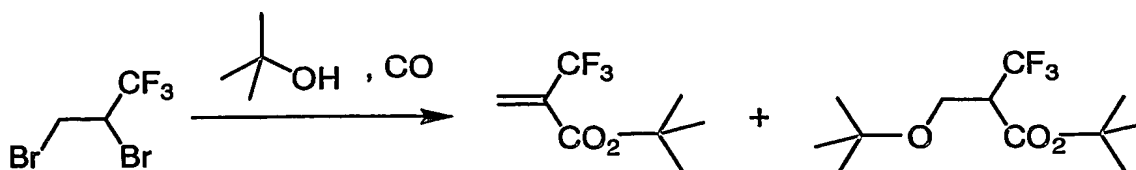
を仕込み、一酸化炭素（1.0 MPa G）を導入し100℃で5時間攪拌した。  
 反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾ  
 トリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。<sup>19</sup>F-  
 NMR積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸  
 5 1-メンチルエステルが2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン  
 基準の収率88.3%で得られた。

## 実施例 20

オートクレーブに2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン（0.  
 10 2559 g, 1.0 mmol）、1-メントール（0.188 g, 1.2 mmol）、  
 トリエチルアミン（0.202 g, 2.0 mmol）、炭酸リチウム（0.007  
 4 g, 0.1 mmol）、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（II）  
 （0.0070 g, 0.01 mmol）、テトラヒドロフラン（2.0 mL）を仕  
 込み、一酸化炭素（1.0 MPa G）を導入し100℃で5時間攪拌した。反応  
 15 終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリ  
 フルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。<sup>19</sup>F-NM  
 R積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸1-  
 メンチルエステルが2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン基準  
 の収率90.4%で得られた。

20

## 実施例 21



オートクレーブに2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン(0. 2559 g, 1. 0 mmol)、t-ブチルアルコール(0. 111 g, 1. 5 mmol)、トリエチルアミン(0. 202 g, 2. 0 mmol)、ナトリウムt-ブトキシド(0. 0192 g, 0. 2 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホ  
 5 スフィン)パラジウム(II)(0. 0070 g, 0. 01 mmol)、トルエン(2. 0 mL)を仕込み、一酸化炭素(1. 0 MPaG)を導入し100℃で15時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。<sup>19</sup>F-NMR積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチル  
 10 アクリル酸t-ブチルエステルが2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン基準の収率81. 1%で得られた。

2-トリフルオロメチルアクリル酸t-ブチルエステル

<sup>19</sup>F-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): -65. 8 (t, J =  
 15 1. 41 Hz)

GC-MS MS (CI): m/z 197 (M<sup>+</sup>+1)

#### 比較例 15

オートクレーブに2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン(0. 2559 g, 1. 0 mmol)、t-ブチルアルコール(0. 089 g, 1. 2 mmol)、トリエチルアミン(0. 223 g, 2. 2 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(0. 0070 g, 0. 01 mmol)、トルエン(2. 0 mL)を仕込み、一酸化炭素(1. 0 MPaG)を導入し100℃で15時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、  
 25 内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置し

て塩を沈殿させた。 $^{19}\text{F}$ -NMR積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸 *t*-ブチルエステルが2, 3-ジブromo-1, 1, 1-トリフルオロプロパン基準の収率24.8%で得られた。さらに、3-(*t*-ブチルオキシ)-2-(トリフルオロメチル)プロピオン酸 *t*-ブチルエステル

5 4.6%が得られた。

3-(*t*-ブチルオキシ)-2-(トリフルオロメチル)プロピオン酸 *t*-ブチルエステル

$^{19}\text{F}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): -66.9 (d,  $J =$

10 8.61 Hz)

## 実施例 2 2

オートクレーブに2, 3-ジブromo-1, 1, 1-トリフルオロプロパン(0.2559 g, 1.0 mmol)、*t*-ブチルアルコール(0.111 g, 1.5 mmol)、トリエチルアミン(0.202 g, 2.0 mmol)、炭酸ナトリウム(0.0106 g, 0.1 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(0.0070 g, 0.01 mmol)、テトラヒドロフラン(2.0 mL)を仕込み、一酸化炭素(1.0 MPa G)を導入し100℃で5時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。

15

$^{19}\text{F}$ -NMR積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸 *t*-ブチルエステルが2, 3-ジブromo-1, 1, 1-トリフルオロプロパン基準の収率80.6%で得られた。

## 25 実施例 2 3

オートクレーブに2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン(0. 2559 g, 1. 0 mmol)、t-ブチルアルコール(0. 089 g, 1. 2 mmol)、トリエチルアミン(0. 202 g, 2. 0 mmol)、炭酸リチウム(0. 0074 g, 0. 1 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(0. 0070 g, 0. 01 mmol)、テトラヒドロフラン(2. 0 mL)を仕込み、一酸化炭素(1. 0 MPaG)を導入し100℃で5時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。

<sup>19</sup>F-NMR積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸t-ブチルエステルが2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン基準の収率82. 2%で得られた。

#### 実施例24

オートクレーブに2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン(0. 2559 g, 1. 0 mmol)、t-ブチルアルコール(0. 089 g, 1. 2 mmol)、トリエチルアミン(0. 202 g, 2. 0 mmol)、炭酸リチウム(0. 0148 g, 0. 2 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(0. 0070 g, 0. 01 mmol)、テトラヒドロフラン(2. 0 mL)を仕込み、一酸化炭素(1. 0 MPaG)を導入し100℃で5時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。

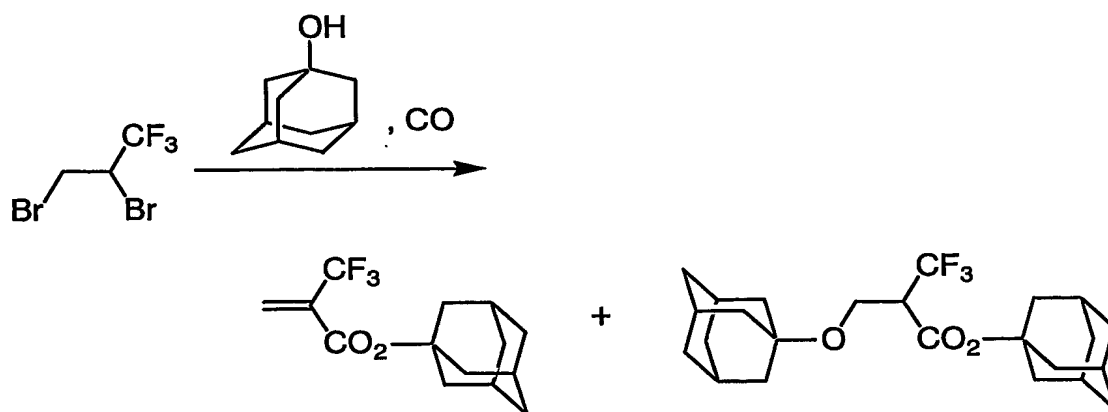
<sup>19</sup>F-NMR積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸t-ブチルエステルが2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン基準の収率84. 9%で得られた。



## 実施例 25

- オートクレーブに2,3-ジブromo-1,1,1-トリフルオロプロパン(0.2559g, 1.0mmol)、t-ブチルアルコール(0.089g, 1.2mmol)、トリエチルアミン(0.202g, 2.0mmol)、炭酸リチウム(0.0369g, 0.5mmol)、ジクロロピス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(0.0070g, 0.01mmol)、テトラヒドロフラン(2.0mL)を仕込み、一酸化炭素(1.0MPaG)を導入し100℃で5時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。
- 10  $^{19}\text{F}$ -NMR積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸t-ブチルエステルが2,3-ジブromo-1,1,1-トリフルオロプロパン基準の収率84.4%で得られた。

## 実施例 26



15

オートクレーブに2,3-ジブromo-1,1,1-トリフルオロプロパン(0.2559g, 1.0mmol)、1-アダマンタノール(0.183g, 1.2mmol)、トリエチルアミン(0.202g, 2.0mmol)、60%-水素化

ナトリウム (0.0080 g, 0.2 mmol)、ジクロロビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (II) (0.0070 g, 0.01 mmol)、テトラヒドロフラン (2.0 mL) を仕込み、一酸化炭素 (1.0 MPaG) を導入し 100℃ で 5 時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてペンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。<sup>19</sup>F-NMR 積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸 1-アダマンチルエステルが 2,3-ジブromo-1,1,1-トリフルオロプロパン基準の収率 87.9% で得られた。

10 2-トリフルオロメチルアクリル酸 1-アダマンチルエステル

<sup>19</sup>F-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): -65.5 (t, J = 1.48 Hz)

比較例 16

15 オートクレーブに 2,3-ジブromo-1,1,1-トリフルオロプロパン (0.2559 g, 1.0 mmol)、1-アダマンタノール (0.183 g, 1.2 mmol)、トリエチルアミン (0.223 g, 2.2 mmol)、ジクロロビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (II) (0.0070 g, 0.01 mmol)、テトラヒドロフラン (2.0 mL) を仕込み、一酸化炭素 (1.0 MPaG) を導入し 100℃ で 15 時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてペンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。<sup>19</sup>F-NMR 積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸 1-アダマンチルエステルが 2,3-ジブromo-1,1,1-トリフルオロプロパン基準の収率 23.7% で得られた。さら

25 に、3-(1-アダマンチルオキシ)-2-(トリフルオロメチル) プロピオン

酸 1-アダマンチルエステル 0.6% が得られた。

3-(1-アダマンチルオキシ)-2-(トリフルオロメチル)プロピオン酸 1-アダマンチルエステル

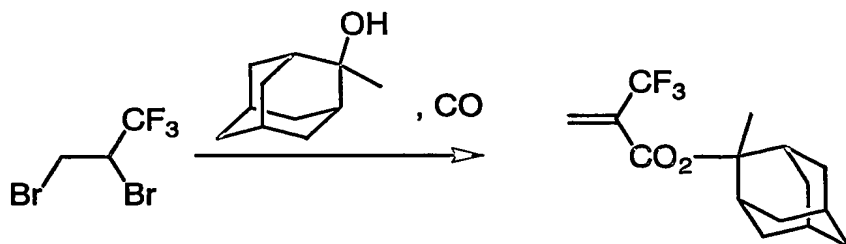
5  $^{19}\text{F}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): -66.6 (d,  $J = 8.60 \text{ Hz}$ )

## 実施例 27

オートクレーブに 2,3-ジブromo-1,1,1-トリフルオロプロパン (0.2559 g, 1.0 mmol)、1-アダマンタノール (0.183 g, 1.2 mmol)、トリエチルアミン (0.202 g, 2.0 mmol)、炭酸リチウム (0.0074 g, 0.1 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (II) (0.0070 g, 0.01 mmol)、テトラヒドロフラン (2.0 mL) を仕込み、一酸化炭素 (1.0 MPa G) を導入し 100°C で 5 時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。 $^{19}\text{F}$ -NMR 積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸 1-アダマンチルエステルが 2,3-ジブromo-1,1,1-トリフルオロプロパン基準の収率 89.0% で得られた。

20

## 実施例 28



オートクレーブに2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン(0. 2559 g, 1. 0 mmol)、2-メチル-2-アダマンタノール(0. 249 g, 1. 5 mmol)、トリエチルアミン(0. 202 g, 2. 0 mmol)、炭  
5 酸ナトリウム(0. 0106 g, 0. 1 mmol)、ジクロロビス(トリフェニル  
ホスフィン)パラジウム(II)(0. 0070 g, 0. 01 mmol)、テトラヒ  
ドロフラン(2. 0 mL)を仕込み、一酸化炭素(1. 0 MPaG)を導入し1  
00℃で5時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、  
内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置し  
10 て塩を沈殿させた。<sup>19</sup>F-NMR積分値による定量を実施したところ、2-トリ  
フルオロメチルアクリル酸2-メチル-2-アダマンチルエステルが2, 3-ジ  
ブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン基準の収率70. 5%で得られた。

2-トリフルオロメチルアクリル酸2-メチル-2-アダマンチルエステル  
15 <sup>19</sup>F-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): -65. 5 (t, J =  
1. 53 Hz)

#### 比較例 17

オートクレーブに2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン(0. 2559 g, 1. 0 mmol)、2-メチル-2-アダマンタノール(0. 332 g, 2. 0 mmol)、トリエチルアミン(0. 223 g, 2. 2 mmol)、ジ  
20 クロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(0. 0070 g, 0. 01 mmol)、テトラヒドロフラン(2. 0 mL)を仕込み、一酸化炭素(1. 0 MPaG)を導入し120℃で15時間攪拌した。反応終了後、オートクレー  
25 ブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪

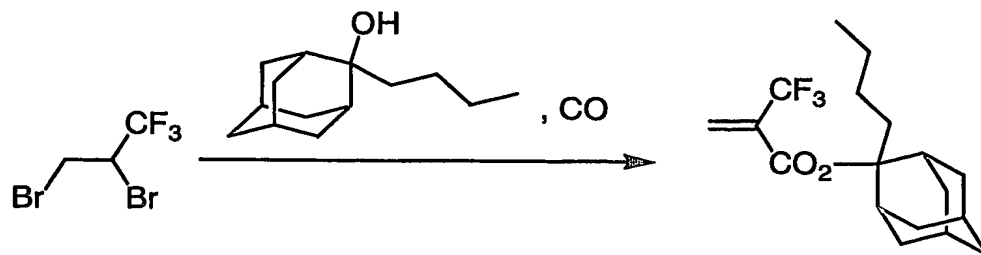
拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。 $^{19}\text{F}$ -NMR積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸2-メチル-2-アダマンチルエステルが2,3-ジブromo-1,1,1-トリフルオロプロpan基準の収率19.1%で得られた。

5

### 実施例29

オートクレーブに2,3-ジブromo-1,1,1-トリフルオロプロpan (0.2559 g, 1.0 mmol)、2-メチル-2-アダマンタノール (0.249 g, 1.5 mmol)、トリエチルアミン (0.202 g, 2.0 mmol)、炭酸リチウム (0.0369 g, 0.5 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II) (0.0070 g, 0.01 mmol)、テトラヒドロフラン (2.0 mL) を仕込み、一酸化炭素 (1.0 MPa G) を導入し100℃で15時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。 $^{19}\text{F}$ -NMR積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸2-メチル-2-アダマンチルエステルが2,3-ジブromo-1,1,1-トリフルオロプロpan基準の収率91.1%で得られた。

### 実施例30



20

オートクレーブに2,3-ジブromo-1,1,1-トリフルオロプロpan (0.

2 5 5 9 g, 1. 0 mmol), 2-ブチル-2-アダマンタノール (0. 3 1 3 g, 1. 5 mmol), トリエチルアミン (0. 2 0 2 g, 2. 0 mmol), 炭酸ナトリウム (0. 0 1 0 6 g, 0. 1 mmol), ジクロロビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (II) (0. 0 0 7 0 g, 0. 0 1 mmol), テトラヒ  
5 ドロフラン (2. 0 mL) を仕込み、一酸化炭素 (1. 0 MPaG) を導入し 1 0 0 °C で 1 5 時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。<sup>19</sup>F-NMR 積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸 2-ブチル-2-アダマンチルエステルが 2, 3-ジ  
10 プロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン基準の収率 4 1. 9 % で得られた。

2-トリフルオロメチルアクリル酸 2-ブチル-2-アダマンチルエステル

<sup>19</sup>F-NMR (2 5 0 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): -6 5. 6 (t, J = 1. 4 5 Hz)

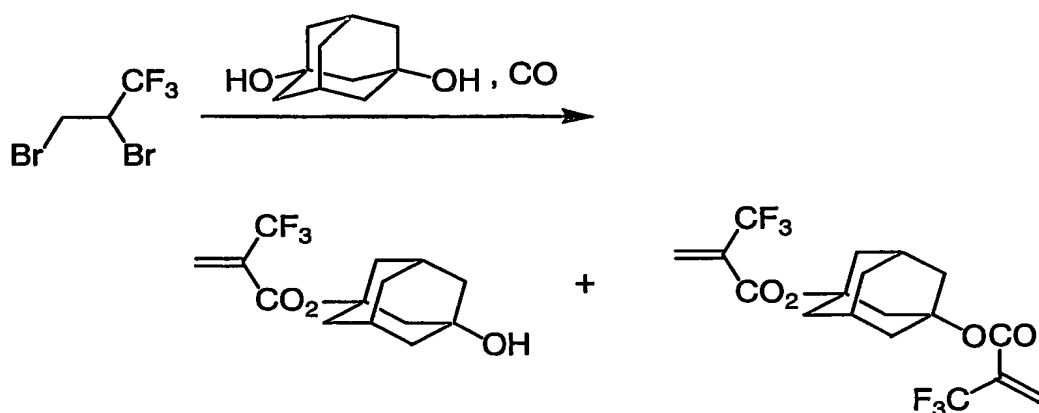
15

### 実施例 3 1

オートクレーブに 2, 3-ジプロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン (0. 2 5 5 9 g, 1. 0 mmol), 2-ブチル-2-アダマンタノール (0. 3 1 3 g, 1. 5 mmol), トリエチルアミン (0. 2 0 2 g, 2. 0 mmol), 炭  
20 酸リチウム (0. 0 3 6 9 g, 0. 5 mmol), ジクロロビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (II) (0. 0 0 7 0 g, 0. 0 1 mmol), シクロペンチルメチルエーテル (2. 0 mL) を仕込み、一酸化炭素 (1. 0 MPaG) を導入し 1 0 0 °C で 1 5 時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間  
25 静置して塩を沈殿させた。<sup>19</sup>F-NMR 積分値による定量を実施したところ、

2-トリフルオロメチルアクリル酸 2-ブチル-2-アダマンチルエステルが2, 3-ジブromo-1, 1, 1-トリフルオロプロパン基準の収率74.5%で得られた。

### 5 実施例 3 2



オートクレーブに2, 3-ジブromo-1, 1, 1-トリフルオロプロパン (0. 2559 g, 1. 0 mmol)、1, 3-アダマンタンジオール (0. 202 g, 1. 2 mmol)、トリエチルアミン (0. 202 g, 2. 0 mmol)、60%  
 10 ー水素化ナトリウム (0. 0080 g, 0. 2 mmol)、ジクロロビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (II) (0. 0070 g, 0. 01 mmol)、テトラヒドロフラン (2. 0 mL) を仕込み、一酸化炭素 (1. 0 MPa G) を導入し100℃で15時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、  
 15 開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。<sup>19</sup>F-NMR積分値による定量を実施したところ、モノ (2-トリフルオロメチル) アクリル酸 1, 3-アダマンタジイルエステルが2, 3-ジブromo-1, 1, 1-トリフルオロプロパン基準の収率62. 8%で得られた。さらに、ビス (2-トリフルオロメチル) アクリル酸 1, 3-アダ

マンタジイルエステル 21.7% (0.108 mmol) が得られた。

モノ (2-トリフルオロメチル) アクリル酸 1, 3-アダマンタジイルエステル  
 $^{19}\text{F}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): -65.81 (t, J  
5 = 1.50 Hz)

ビス (2-トリフルオロメチル) アクリル酸 1, 3-アダマンタジイルエステル  
 $^{19}\text{F}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): -65.80 (t, J  
= 1.48 Hz)

#### 10 比較例 18

オートクレーブに 2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン (0.  
2559 g, 1.0 mmol)、1, 3-アダマンタンジオール (0.168 g,  
1.0 mmol)、トリエチルアミン (0.223 g, 2.2 mmol)、ジクロ  
ロピス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (II) (0.0070 g, 0.01  
15 mmol)、テトラヒドロフラン (2.0 mL) を仕込み、一酸化炭素 (1.0 M  
PaG) を導入し 100°C で 15 時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを  
冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、  
しばらくの間静置して塩を沈殿させた。 $^{19}\text{F}$ -NMR 積分値による定量を実施し  
たところ、モノ (2-トリフルオロメチル) アクリル酸 1, 3-アダマンタジイ  
20 ルエステルが 2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン基準の収率  
18.7% で得られた。さらに、ビス (2-トリフルオロメチル) アクリル酸 1,  
3-アダマンタジイルエステル 7.3% (0.036 mmol) が得られた。

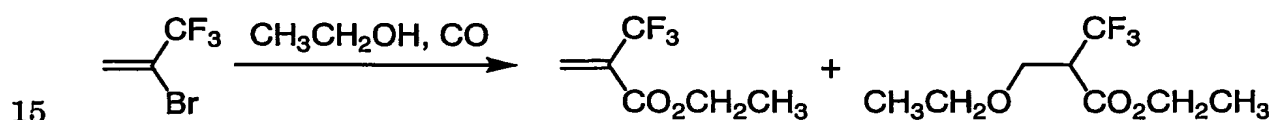
#### 実施例 33

25 オートクレーブに 2, 3-ジブロモ-1, 1, 1-トリフルオロプロパン (0.



2559 g, 1.0 mmol), 1,3-アダマンタジオール (0.202 g, 1.2 mmol), トリエチルアミン (0.202 g, 2.0 mmol), 炭酸ナトリウム (0.0106 g, 0.1 mmol), ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II) (0.0070 g, 0.01 mmol), テトラヒドロフラン (2.0 mL) を仕込み、一酸化炭素 (1.0 MPa G) を導入し 100℃ で 15 時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。<sup>19</sup>F-NMR 積分値による定量を実施したところ、モノ(2-トリフルオロメチル)アクリル酸 1,3-アダマンタジイルエステルが 2,3-ジプロモ-1,1,1-トリフルオロプロパン基準の収率 67.1% で得られた。さらに、ビス(2-トリフルオロメチル)アクリル酸 1,3-アダマンタジイルエステル 20.4% (0.102 mmol) が得られた。

#### 実施例 34



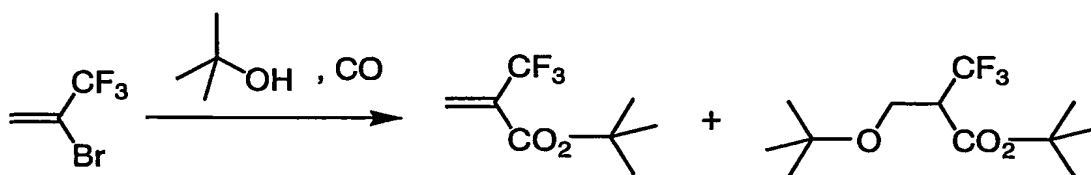
オートクレーブに 2-ブromo-3,3,3-トリフルオロプロペン (0.175 g, 1.0 mmol), エタノール (0.055 g, 1.2 mmol), トリエチルアミン (0.101 g, 1.0 mmol), 炭酸リチウム (0.0074 g, 0.1 mmol), ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II) (0.0070 g, 0.01 mmol), テトラヒドロフラン (2.0 mL) を仕込み、一酸化炭素 (1.0 MPa G) を導入し 100℃ で 5 時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。<sup>19</sup>F-NMR 積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸エチルエステ

ルが2-ブロモ-3,3,3-トリフルオロプロペン基準の収率82.0%で得られた。さらに、3-エトキシ-2-(トリフルオロメチル)プロピオン酸エチルエステル3.3%が得られた。

## 5 比較例19

オートクレーブに2-ブロモ-3,3,3-トリフルオロプロペン(0.175g, 1.0mmol)、エタノール(0.055g, 1.2mmol)、トリエチルアミン(0.111g, 1.1mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(0.0070g, 0.01mmol)、テトラヒドロフラン(2.0mL)を仕込み、一酸化炭素(1.0MPaG)を導入し100℃で5時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてペンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。<sup>19</sup>F-NMR積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸エチルエステルが2-ブロモ-3,3,3-トリフルオロプロペン基準の収率62.1%で得られた。さらに、3-エトキシ-2-(トリフルオロメチル)プロピオン酸エチルエステル16.7%が得られた。

## 実施例35



20

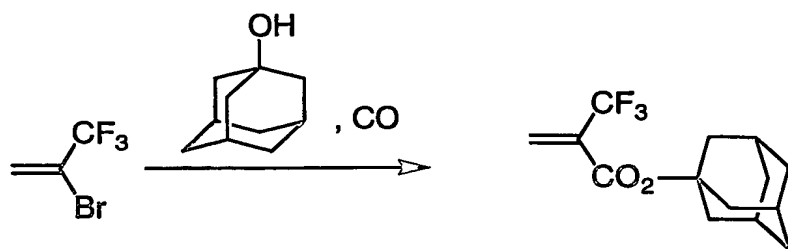
オートクレーブに2-ブロモ-3,3,3-トリフルオロプロペン(0.175g, 1.0mmol)、t-ブチルアルコール(0.089g, 1.2mmol)、トリエチルアミン(0.101g, 1.0mmol)、炭酸リチウム(0.014

8 g, 0.2 mmol), ジクロロビス(トリフェニルホスフィン) パラジウム(II) (0.0070 g, 0.01 mmol), テトラヒドロフラン (2.0 mL) を仕込み、一酸化炭素 (1.0 MPaG) を導入し 100℃ で 5 時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。<sup>19</sup>F-NMR 積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸 t-ブチルエステルが 2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン基準の収率 75.7% で得られた。

#### 10 比較例 20

オートクレーブに 2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン (0.175 g, 1.0 mmol), t-ブチルアルコール (0.089 g, 1.2 mmol), トリエチルアミン (0.111 g, 1.1 mmol), ジクロロビス(トリフェニルホスフィン) パラジウム(II) (0.0070 g, 0.01 mmol), テトラヒドロフラン (2.0 mL) を仕込み、一酸化炭素 (1.0 MPaG) を導入し 100℃ で 5 時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。<sup>19</sup>F-NMR 積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸 t-ブチルエステルが 2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン基準の収率 12.6% で得られた。

#### 実施例 36



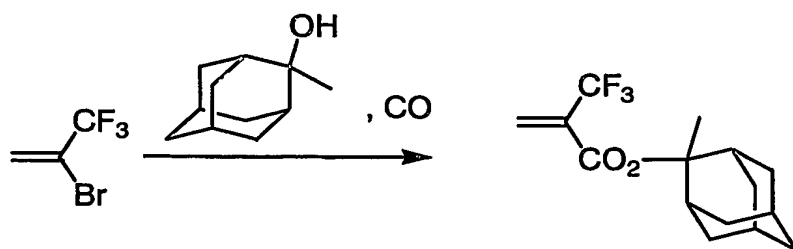
オートクレープに2-ブロモ-3,3,3-トリフルオロプロペン (0.175 g, 1.0 mmol)、1-アダマンタノール (0.183 g, 1.2 mmol)、  
 5 トリエチルアミン (0.101 g, 1.0 mmol)、炭酸リチウム (0.0074 g, 0.1 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II) (0.0070 g, 0.01 mmol)、テトラヒドロフラン (2.0 mL) を仕込み、一酸化炭素 (1.0 MPaG) を導入し100℃で15時間攪拌した。反応終了後、オートクレープを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。<sup>19</sup>F-NMR積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸1-アダマンチルエステルが2-ブロモ-3,3,3-トリフルオロプロペン基準の収率80.2%で得られた。

## 15 比較例 21

オートクレープに2-ブロモ-3,3,3-トリフルオロプロペン (0.175 g, 1.0 mmol)、1-アダマンタノール (0.183 g, 1.2 mmol)、  
 トリエチルアミン (0.111 g, 1.1 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II) (0.0070 g, 0.01 mmol)、テトラ  
 20 ヒドロフラン (2.0 mL) を仕込み、一酸化炭素 (1.0 MPaG) を導入し100℃で15時間攪拌した。反応終了後、オートクレープを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静

置して塩を沈殿させた。 $^{19}\text{F}$ -NMR積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸2-アダマンチルエステルが1-ブロモ-3,3,3-トリフルオロプロペン基準の収率13.9%で得られた。

## 5 実施例37



オートクレーブに2-ブロモ-3,3,3-トリフルオロプロペン(0.175 g, 1.0 mmol)、2-メチル-2-アダマンタノール(0.200 g, 1.2 mmol)、トリエチルアミン(0.101 g, 1.0 mmol)、炭酸リチウム(0.0369 g, 0.5 mmol)、ジクロロピス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(0.0070 g, 0.01 mmol)、テトラヒドロフラン(2.0 mL)を仕込み、一酸化炭素(1.0 MPa G)を導入し100℃で15時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。 $^{19}\text{F}$ -NMR積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸2-メチル-2-アダマンチルエステルが2-ブロモ-3,3,3-トリフルオロプロペン基準の収率79.6%で得られた。

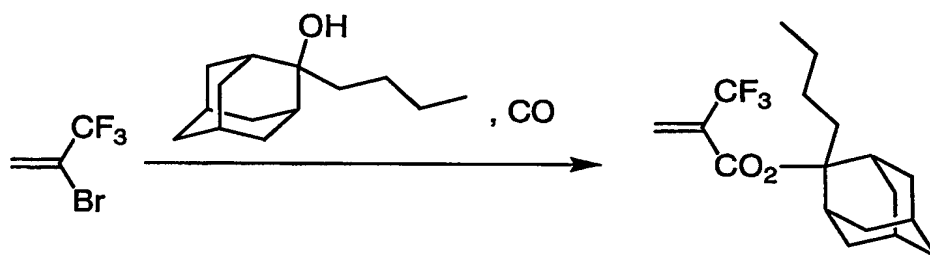
## 20 比較例22

オートクレーブに2-ブロモ-3,3,3-トリフルオロプロペン(0.175 g, 1.0 mmol)、2-メチル-2-アダマンタノール(0.200 g, 1.

2 mmol)、トリエチルアミン (0.111 g, 1.1 mmol)、ジクロロピ  
 ス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (II) (0.0070 g, 0.01 mm  
 ol)、テトラヒドロフラン (2.0 mL) を仕込み、一酸化炭素 (1.0 MPa  
 G) を導入し 100℃ で 15 時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却  
 5 した後、開栓し、内部標準物質としてペンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、し  
 ばらくの間静置して塩を沈殿させた。<sup>19</sup>F-NMR 積分値による定量を実施した  
 ところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸 2-メチル-2-アダマンチルエス  
 テルが 2-ブromo-3, 3, 3-トリフルオロプロペン基準の収率 4.1% で得  
 られた。

10

## 実施例 38



オートクレーブに 2-ブromo-3, 3, 3-トリフルオロプロペン (0.17  
 15 5 g, 1.0 mmol)、2-ブチル-2-アダマンタノール (0.250 g, 1.  
 2 mmol)、トリエチルアミン (0.101 g, 1.0 mmol)、炭酸リチウ  
 ム (0.0148 g, 0.2 mmol)、ジクロロピス (トリフェニルホスフィン)  
 パラジウム (II) (0.0070 g, 0.01 mmol)、シクロペンチルメチル  
 エーテル (2.0 mL) を仕込み、一酸化炭素 (1.0 MPa G) を導入し 10  
 20 0℃ で 15 時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、  
 内部標準物質としてペンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置し  
 て塩を沈殿させた。<sup>19</sup>F-NMR 積分値による定量を実施したところ、2-トリ

フルオロメチルアクリル酸 2-ブチル-2-アダマンチルエステルが 2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン基準の収率 70.1% で得られた。

### 比較例 23

5

オートクレーブに 2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン (0.175 g, 1.0 mmol)、2-ブチル-2-アダマンタノール (0.250 g, 1.2 mmol)、トリエチルアミン (0.111 g, 1.1 mmol)、ジクロロピス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (II) (0.0070 g, 0.01 mmol)、シクロペンチルメチルエーテル (2.0 mL) を仕込み、一酸化炭素 (1.0 MPa G) を導入し 100℃ で 15 時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷却した後、開栓し、内部標準物質としてベンゾトリフルオリドを加えて攪拌し、しばらくの間静置して塩を沈殿させた。<sup>19</sup>F-NMR 積分値による定量を実施したところ、2-トリフルオロメチルアクリル酸 2-ブチル-2-アダマンチルエステルが 2-ブロモ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン基準の収率 4.2% で得られた。

10

15

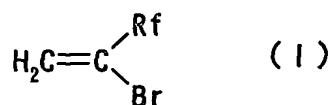
### 産業上の利用可能性

本発明は、医薬品や機能性高分子の原料等に幅広く利用される有用な化合物である含フッ素アクリル酸エステルの簡便で汎用性・選択性の高い製造方法を提供する。

20

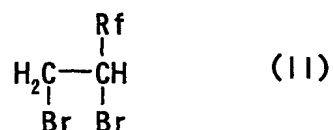
## 請求の範囲

(1) パラジウム触媒、一酸化炭素及び2種類以上の塩基の存在下、一般式(I)



5 (式中、R f はペルフルオロアルキル基を表す。)

で表される1-ブromo-1-ペルフルオロアルキルエテン、または一般式(II)

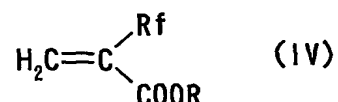


(式中、R f は上記と同様である。)

で表される1,2-ジブromo-1-ペルフルオロアルキルエタンと一般式(III)

10 ROH (III)

(式中、Rは置換または無置換のアルキル基を表す。)で表されるアルコール類を反応させることを特徴とする一般式(IV)



(式中、R f およびRは上記と同様である。)で表される含フッ素アクリル酸エス

15 テルの製法。

(2) 塩基のうち少なくとも1種が無機塩基、無機塩または有機金属であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

20 (3) 塩基のうち少なくとも1種がアミン類であることを特徴とする請求項1または2に記載の方法。



(4) 塩基として、無機塩基、無機塩または有機金属のいずれか1種以上を前記一般式(I)または(II)の化合物に対するモル比で0.001~1, アミン類を前記一般式(I)または(II)の化合物に対するモル比で1~大過剰使用する

5    ことを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の方法。

(5) アルコール類が直鎖、分枝、または環状の脂肪族アルコールであることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004017

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C07C67/36, C07C69/653 // B01J31/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C07C67/36, C07C69/653, B01J31/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	UGO Metteoli et al., 'Ester and N,N-dialky lamides of 2-(trifluoromethyl)acrylic acid (TFMAA) through Pd-catalyzed carbonylation of fluorinated unsaturated substrates', Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol.143(1-3), pages 287 to 295, 1999	1-5
A	JP 8-104661 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 23 April, 1996 (23.04.96), Claims (Family: none)	1-5
A	JP 63-152342 A (Sagami Chemical Research Center), 24 June, 1988 (24.06.88), Claims & EP 252736 A2                      & US 4855487 A	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 May, 2004 (14.05.04)Date of mailing of the international search report  
08 June, 2004 (08.06.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/004017

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 58-154529 A (Sagami Chemical Research Center), 14 September, 1983 (14.09.83), Claims (Family: none)	1-5

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07C67/36, C07C69/653//B01J31/24

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07C67/36, C07C69/653, B01J31/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	UGO Metteoli et al., 'Ester and N,N-dialkylamides of 2-(trifluoromethyl)acrylic acid (TFMAA) through Pd-catalyzed carbonylation of fluorinated unsaturated substrates', Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 143 (1-3), pp287-295, 1999	1-5
A	JP 8-104661 A (住友化学工業株式会社) 1996. 04. 23, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 63-152342 A (財団法人 相模中央化学研究所) 1988. 06. 24, 特許請求の範囲 & EP 252736 A2 & US 4855487 A	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 05. 2004

国際調査報告の発送日

08. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 千弥子

4H

9356

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 58-154529 A(財団法人 相模中央化学研究所) 1983. 09. 14, 特許 請求の範囲(ファミリーなし)	1 - 5